

S19004

## 軟 X 線吸収分光から明らかにする $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ の Co 3d スピン状態と 巨大熱起電力の起源

### Large thermoelectric power of $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ studied by soft-x-ray absorption spectroscopy

山崎 篤志<sup>a</sup>, 宮崎 翔<sup>b</sup>, 中川 広野<sup>b</sup>, 小國 智仁<sup>a</sup>, 山岸 弘奈<sup>c</sup>, 柴田 大輔<sup>c</sup>, 今田 真<sup>d</sup>  
Atsushi Yamasaki<sup>a</sup>, Sho Miyazaki<sup>b</sup>, Koya Nakagawa<sup>b</sup>, Tomohito Oguni<sup>a</sup>, Hirona Yamagishi<sup>c</sup>,  
Daisuke Shibata<sup>c</sup>, and Shin Imada<sup>d</sup>

<sup>a</sup> 甲南大学理工学部, <sup>b</sup> 甲南大学大学院自然科学研究科, <sup>c</sup> 立命館大学 SR センター,

<sup>d</sup> 立命館大学理工学部

<sup>a</sup>Faculty of Engineering Science, Konan University, <sup>b</sup>Graduate School of Natural Science, Konan University,  
<sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University, <sup>d</sup>College of Science and Engineering, Ritsumeikan University

e-mail: yamasaki@konan-u.ac.jp

3 次元的な結晶構造を持つ  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  では層状  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  と同様に巨大熱起電力が発現することが明らかになった。この巨大熱起電力発現機構の鍵となる Co 3d 電子状態に関する知見を得るため、軟 X 線吸収分光実験を行った。O K 端吸収分光から、Na 置換の有無にかかわらず Co 3d 電子は低スピン状態にあり、Na 置換により Co 3d  $t_{2g}$  バンドにホールがドーピングされていることが明らかになった。一方で、Co  $L_{2,3}$  端吸収スペクトル形状は Na 置換に鈍感であり、Na 置換による Co 3d 電子状態の変化は小さいと示唆される結果となった。

To investigate the Co 3d electronic states that are expected to play an essential role for the large thermoelectric power in  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ , we have carried out the soft-x-ray absorption spectroscopy. Holes are found to be doped in Co 3d  $t_{2g}$  bands by the sodium substitution. The variation of O K-edge absorption spectrum due to the substitution can be explained within the rigid-band picture. Meanwhile, only a slight difference was observed between  $x = 0$  and 0.5 in the Co  $L_{2,3}$ -edge absorption spectrum.

**Keywords:** cobalt oxide, Co L edge, O K edge, X-ray adsorption spectroscopy

#### 背景と研究目的

遷移金属酸化物では多彩な異常物性が発現することが知られている。高温超伝導や巨大磁気抵抗など、定性的にも定量的にも単体元素や他の元素化合物では見られない特異な振る舞いが観測されることもある。コバルト酸化物では、1997 年に層状物質  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  において巨大熱起電力の発現が報告され、現在までその起源を明らかにするため盛んに研究が行われている。この起源の有力な候補としてエントロピーの流れの増大に起因する局在モデル[1]と、特異なバンド構造に起因する遍歴モデル[2]が提案されている。しかし、巨大熱起電力発現メカニズムについて決定的な共通認識が得られるには至っていない。上述の  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  が層状物質であるのに対して、今回、我々が注目する  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  は 1 次元的 CoO<sub>6</sub> 八面体ネットワークを持つ 3 次元物質である[3,4]。この物質においても巨大熱起電力が観測されており、結晶構造に依存しない普遍的な巨大熱起電力発現機構の存在が示唆される。しかしながら、この物質の電子構造はこれまで明らかになっておらず、詳細な議論ができなかった。

本研究では、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  について巨大熱起電力発現の鍵となる Co 3d 電子状態を明らかにし、これら Co 酸化物における普遍的な巨大熱起電力発現機構解明に資することを目的とする。

## 実験

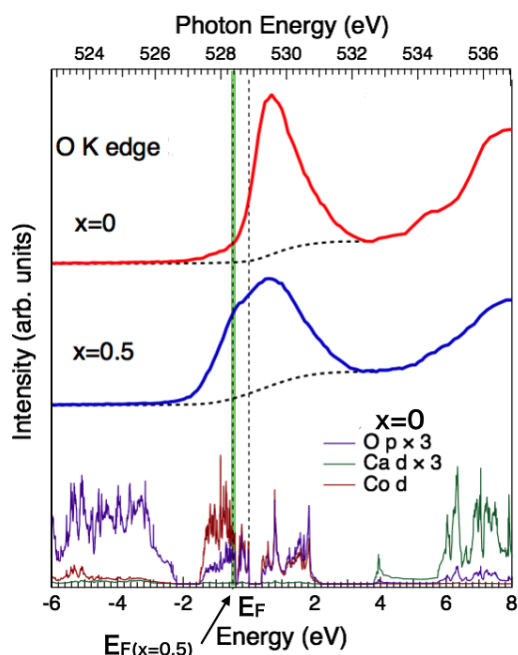
高圧合成した $\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_4$ 多結晶試料の表面をArガス雰囲気中でヤスリがけを行うことで清浄表面を得て、大気暴露することなく測定槽に導入した。参照物質である $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ 多結晶試料については、Heガス雰囲気中で結晶を破断して大気暴露することなく測定槽に導入した。

軟X線吸収分光測定は立命館大学SRセンターのビームラインBL-11にて行った。全電子収量法 (TEY)、部分電子収量法 (PEY)、部分蛍光収量法 (PFY)、逆部分蛍光収量法 (IPFY) によりCo  $L_{2,3}$ 端吸収スペクトルを得た。また、O  $K$ 端吸収スペクトルをTEY, PEY, PFYにより得た。全ての測定は室温で行い、測定前真空度は約 $4 \times 10^{-4}$  Pa, エネルギー分解能は約0.5 eVであった。

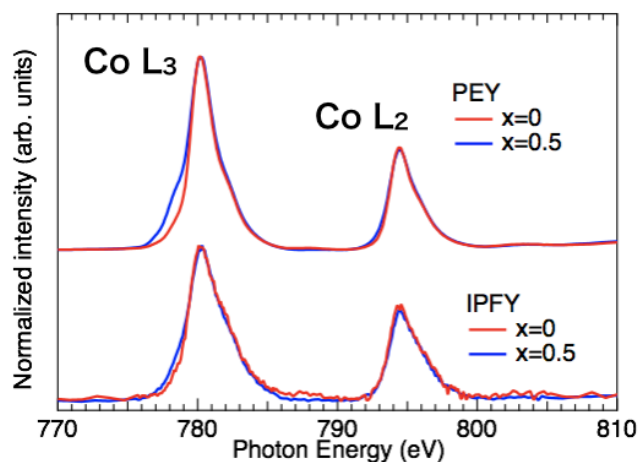
## 結果、および、考察

図1に、PFYにより測定した $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.5$ ) のO  $K$ 端吸収スペクトルを示す。Na未置換の場合には、 $h\nu = 530$  eV 付近にシングルピークが観測された。一方、Na置換により $h\nu = 528$  eV 付近に肩構造が現れた。このような変化を理解するため、密度汎関数理論に基づく $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ の電子構造計算を行なった。図1下部には、得られた $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ のCa  $d$ -, Co  $d$ -, O  $p$ -部分状態密度を示してある。 $x=0$ の試料では形式価数3価のCoイオンは $3d^6$ 低スピン状態にあり、フェルミ準位近傍ではCo  $3d$ -O  $2p$ 軌道混成の結果として形成されるCo  $3d e_g$  キャラクターの強い非占有軌道が存在している。 $x=0$ の試料で観測された幅の狭いピークは、O  $K$ 端での光吸収によってO  $1s$ 軌道からこの非占有軌道への電子遷移によるものと考えられる。一方、 $x=0.5$ の試料では、Na置換によりCo  $3d t_{2g}$  キャラクターの強い軌道にホールがドーピングされてフェルミ準位がシフトし、 $x=0$ での吸収の閾値よりも低い光エネルギーにおいて、この軌道への電子遷移が生じたものと理解できる。以上のことから、(1) Naの置換の有無に依らず、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ のCo  $3d$ 電子は低スピン状態にある；(2) Na置換によりCo  $3d t_{2g}$ 軌道にホールがドーピングされ、その結果の電子構造の変化はリジッドバンド的である、ことが明らかとなった。

図2には、PEYおよびIPFYにより得られた $x=0$ と0.5の試料におけるCo  $L_{2,3}$ 端吸収スペクトルを示す。PEY吸収スペクトルでは、Na置換試料において $L_3$ ピークの低光エネルギー領域でスペクトル重みが有意に増していることがわかる。しかし、このような変化はIPFY吸収スペクトルでは小さい。両者の違いは測定手法固有のプロブ長の違いによるものと考えられ、よりバルク感度の高いIPFY吸収スペクトルにおいて変化が小さいことから、Na置換による変化は表面付近の電子構



**Fig. 1.** O  $K$ -edge absorption spectra of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.5$ ) measured by the PFY method. Ca  $d$ -, Co  $d$ -, and O  $p$ -state PDOSs of  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$  are also shown.



**Fig. 2.** Co  $L_{2,3}$ -edge absorption spectra of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.5$ ) measured by PEY and IPFY methods. The spectra are normalized by the  $L_3$ -peak intensity after subtracting backgrounds.

造の変化によるものであると考えられる。これは Na を置換することで大気中での試料の変質が起こりやすいことと整合する。一方、バルクでは Co 3d 電子状態は Na 置換に鈍感であることが示唆される。この点について O K 端吸収スペクトルの形状が Na 置換によって大きく変化することと矛盾なく説明が可能な解釈が必要である。また今後、クラスターモデル計算などによる定量的な解析を行って Co 価数を見積もると共に、Co 3d 状態の縮重度から期待される熱起電力の大きさの妥当性を評価する予定である。

#### 参考文献

- [1] W. Koshibae *et al.*, Phys. Rev. B **62** (2000) 6869.
- [2] K. Kuroki and R. Arita, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 083707.
- [3] M. Shizuya *et al.*, J. Sol. Stat. Chem. **180** (2007) 2550.
- [4] M. Isobe *et al.*, Physica C **469** (2009) 948.

#### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は 2019 年日本物理学会秋季大会（岐阜大学）にてポスター発表された（講演番号 12pPSA-17）。